

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Mai 2004 (21.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/042113 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C23C 18/16**,
18/31, 18/42, 18/50, C25D 5/50, 3/50, 3/12, 15/00

38112 Braunschweig (DE). **OLFE, Jürgen** [DE/DE];
Rietzer Weg 9, 38543 Volkse (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/DE2003/003645**

(74) **Anwälte: PFISTER, Fritz** usw.; DaimlerChrysler AG,
Intellectual Property Management, IPM-C106, 70546
Stuttgart (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. November 2003 (03.11.2003)

(81) Bestimmungsstaat (*national*): **US**.

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
102 51 902.1 7. November 2002 (07.11.2002) **DE**

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **MTU AERO ENGINES GMBH** [DE/DE];
Dachauer Strasse 665, 80995 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DIETZ, Andreas**
[DE/DE]; Im Rübenkamp 7, 38304 Wolfenbüttel (DE).
KLUMPP, Gebhard [DE/DE]; Unter den Linden 14,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **SUBSTRATE COATING METHOD**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUM BESCHICHTEN EINES SUBSTRATS**

(57) Abstract: The invention relates to a substrate coating method and to a coated object. In the first stage, nickel and/or cobalt and/or platinum are deposited on a substrate by electrolyse or a conventional precipitation bath without external power supply. Said precipitation bath also contains suspension particles comprising at least one metal selected from a group of Mg, Al, Ti and Zn devoid of Cr, said particles being contained in a coating. In the second stage, a heat treatment which makes it possible to produce a protective layer is carried out. The preferred scope of said invention is the coating of gas or airplane turbine elements, or the elements of household waste combustion plants, said elements being provided with coatings which resist to high temperature and to a high temperature corrosion.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten eines Substrats sowie einen beschichteten Gegenstand. In einem ersten Schritt werden in einem an sich bekannten Abscheidungsbad aussenstromlos oder elektrolytisch Nickel und/oder Kobalt und/oder Platin auf einem Substrat abgeschieden. Im Abscheidungsbad sind zusätzlich Partikel suspendiert, die mindestens ein Metall ausgewählt aus Mg, Al, Ti, Zn und kein Cr enthalten, wobei die Partikel in die Beschichtung eingeschlossen werden. Im zweiten Schritt wird durch eine Wärmebehandlung die eigentliche Schutzschicht erzeugt. Bevorzugtes Anwendungsgebiet ist die Beschichtung von Bauteilen für Flugzeug- oder Gasturbinen oder für Müllverbrennungsanlagen mit temperaturbeständigen Schutzschichten gegen Hochtemperaturkorrosion.

WO 2004/042113 A1

Verfahren zum Beschichten eines Substrats

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Beschichten eines Substrats nach Anspruch 1, sowie auf einen beschichteten Gegenstand nach Anspruch 8. Bevorzugtes Anwendungsgebiet ist die Beschichtung von Bauteilen für Flugzeug- oder Gasturbinen oder für Müllverbrennungsanlagen mit temperaturbeständigen Schutzschichten gegen Hochtemperaturkorrosion.

Bauteile für den Einsatz in aggressiven, heißen und korrosiven Bedingungen werden meist aus speziellen Hochtemperaturlegierungen auf der Basis von Nickel oder Kobalt hergestellt. Diese Legierungen werden bei der Anwendung durch Hochtemperaturkorrosion geschädigt. Durch die hohen Temperaturen und beschleunigt durch die Anwesenheit selbst kleinster Anteile von Chlor und Schwefel werden Nickel und Kobalt in ihre Oxide bzw. Sulfide umgewandelt. Die Oxide und Sulfide von Nickel und Kobalt sind aber nur lose mit dem metallischen Untergrund verbunden und platzen nach und nach ab.

Es ist bekannt, dass Nickel- und Kobalt-Legierungen ab einem bestimmten Aluminiumanteil eine erhöhte Stabilität gegen Hochtemperaturkorrosion aufweisen. Diese Legierungen bilden bei hohen Temperaturen auf der Oberfläche eine stark anhaftende Schicht aus Aluminiumoxid aus, die sich von alleine regeneriert, wenn die Schicht verletzt wird. Um den Grundwerkstoff nach Festigkeitskriterien auswählen zu können, wurden Verfahren zur Diffusionsbeschichtung wie das Alitieren entwickelt, durch die die Grundlegierung im oberflächennahen Bereich nachträglich mit Aluminium angereichert werden kann.

Aus der US 3,102,044 ist ein Aluminisierungs-Verfahren bekannt, bei dem eine Schicht aus Aluminium auf dem Bauteil abgelagert wird. Bei der anschließenden Wärmebehandlung
5 schmilzt das Aluminium und reagiert mit dem Substrat unter Ausbildung von NiAl.

Die EP 0 748 394 B1 beschreibt eine mit Platin angereicherte Aluminid-Beschichtung, die mit Silicium modifiziert
10 ist. Zur Herstellung dieser Schicht wird auf der Oberfläche einer Nickel-Superlegierung in einem ersten Schritt Platin abgelagert. Anschließend wird eine wässrige Suspension von pulverisiertem elementarem Aluminium und Silicium aufgetragen und getrocknet. Zuletzt wird das Aluminium
15 aufgeschmolzen, wobei sich das Silicium löst und Aluminium- und Silicium-Atome in das Substrat diffundieren.

Eine andere Schutzschicht gegen Hochtemperaturkorrosion besteht aus MCrAlY (M = Ni, Co; CrAlY = Chrom Aluminium
20 Yttrium).

Die DE 35 35 548 C2 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer MCrAlY-Beschichtung. Durch galvanische Dispersionsabscheidung wird eine Metallmatrix aus Ni oder Co mit
25 eingelagerten Teilchen aus CrAlY erzeugt. Beim anschließenden Tempern entsteht dann die eigentliche Schutzschicht.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bekannte Verfahren zur Herstellung von temperaturbeständigen Schutzschichten auf der Basis von aluminiumhaltigen Nickel,
30 kobalt und/oder Platin-Schichten zu vereinfachen und eine alternative Schutzschicht gegen Hochtemperaturkorrosion zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale der unabhängigen Ansprüche gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in den abhängigen Ansprüchen beschrieben.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Beschichten eines Substrats, bei dem in einem ersten Schritt in einem als solchen bekannten Abscheidungsbad außenstromlos oder elektrolytisch Nickel, Kobalt und/oder Platin auf einem Substrat abgeschieden wird. Im Abscheidungsbad sind zusätzlich Partikel suspendiert, die mindestens ein Metall ausgewählt aus Magnesium, Aluminium, Titan, Zink enthalten, wobei die Partikel in die Beschichtung eingeschlossen werden. Bevorzugt, aber nicht zwingend, enthalten die Partikel kein Chrom. Im zweiten Schritt wird durch eine Wärmebehandlung die eigentliche Schutzschicht gegen Hochtemperaturkorrosion erzeugt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren kann die Reduktion der Metallsalze elektrolytisch, d. h. durch Anlegen einer äußeren Stromquelle, oder außenstromlos, d. h. durch die Zugabe von chemischen Reduktionsmitteln, erfolgen.

Bei der elektrolytischen Abscheidung sind keine chemischen Reduktionsmittel oder deren Reaktions- bzw. Abbauprodukte im Abscheidungsbad anwesend, die in die entstehende Metallschicht eingebaut werden können und diese verunreinigen. Werden z. B. phosphorhaltige Verbindungen eingebaut, entstehen während der Wärmebehandlung Phosphide, die die Schicht spröde und damit empfindlich machen.

Vorteilhaft ist weiterhin die höhere Abscheidungsgeschwindigkeit gegenüber der außenstromlosen Reduktion.

Bei stark verwinkelten Bauteilen kann durch die Abscheidung mit chemischen Reduktionsmitteln die Ausbildung einer Schicht mit gleichmäßiger Dicke auch an Kanten und anderen
5 Flächenübergängen erreicht werden. Die elektrolytische Abscheidung liefert in solchen Fällen ungleichmäßige Schichtdicken, da das elektrische Feld aufgrund von Abschattungsprozessen inhomogen ist.

10 Neben den üblichen Bestandteilen für eine außenstromlose oder elektrolytische Abscheidung sind in den Abscheidungs-
bädern des erfindungsgemäßen Verfahrens Partikel suspendiert, die mindestens ein Metall ausgewählt aus Magnesium, Aluminium, Titan, Zink enthalten und die in die entstehende
15 Metallschicht eingebaut werden.

Ein räumlich gleichmäßiger Einbau der Partikel wird durch eine homogene Verteilung der suspendierten Partikel im Abscheidungsbad erreicht, die durch verschiedene Maßnahmen
20 wie z. B. rühren, schütteln oder Ultraschallanwendung sichergestellt werden kann. Durch den räumlich gleichmäßigen Partikeleinbau ist es möglich eine Schicht mit homogenen Eigenschaften herzustellen. Vorrichtungen und Verfahren, die dazu verwendet werden können sind z. B. in der GB 1
25 347 184 A und der GB 2 014 189 B beschrieben.

Im zweiten Verfahrensschritt wird das beschichtete Substrat einer Wärmebehandlung, bevorzugt bei 600 bis 800 °C, unterzogen. Während dieser Behandlung bildet sich eine Le-
30 gierung, die die Elemente der außenstromlos oder elektrolytisch abgeschiedenen Schicht und die Elemente aus den Partikeln enthält. Außerdem diffundieren Atome aus der abgeschiedenen Schicht und den Partikeln in die Substrat-

oberfläche, woraus eine bessere Haftung der Schicht am Substrat resultiert.

5 Die Mengenverhältnisse der abgeschiedenen Metalle und der Partikel werden bevorzugt so gewählt, dass stabile Phasen entstehen. Stimmen diese Verhältnisse nicht, bildet sich ein heterogenes zwei-phasiges Gemisch aus einer Legierungs- und einer Reinphase. Dieses Gemisch zeigt eine etwas weniger gute Beständigkeit gegen heiße Gase, da es
10 durch interkristalline Korrosion angegriffen wird.

Werden aluminiumhaltige Partikel verwendet, enthält die wärmebehandelte Schutzschicht Platin, Nickel- und/oder Kobaltaluminide, die unter Hochtemperaturbedingungen in Gegenwart von Sauerstoff an der Oberfläche festhaftende und
15 korrosionsbeständige Aluminiumoxidschichten ausbilden. Die Anwesenheit von Edelmetallen wie Platin in der Diffusionsschicht bewirkt die Ausbildung einer fehlerarmen Oxidschicht. Aluminium kann ganz oder teilweise auch durch
20 Magnesium, Titan oder Zink ersetzt werden. Diese Metalle weisen die vorteilhafte Eigenschaft aus, bei hohen Temperaturen in Gegenwart von Sauerstoff festhaftende Oxidschichten auszubilden.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren ist schnell, einfach und mit geringem anlagentechnischen Aufwand durchzuführen, weil alle notwendigen Elemente, die zur Ausbildung der Schutzschicht benötigt werden, in einem Arbeitsschritt auf das Substrat aufgebracht werden können.

30 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Schutzschicht fällt so glatt aus, dass die Oberfläche nur wenig oder gar nicht nachgearbeitet werden muss. Eine glatte, aerodynamische günstige Oberfläche ist für Turbi-

nenbauteile von großer Bedeutung, um einen hohen Wirkungsgrad zu erzielen.

5 Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Partikel verwendet, die aus einem einzigen elementaren Metall bestehen.

10 Elementar im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens bedeutet, dass die verwendeten Partikel auch eine dünne Oxidschicht aufweisen können, die aufgrund des unedlen Charakters von Magnesium, Aluminium, Titan und Zink unter normalen Umweltbedingungen von alleine entsteht, jedoch keine zusätzlich aufgebraachte Oxidschicht und keine weiteren Bestandteile.

15 Diese Partikel sind nach bekannten Vorschriften einfach und kostengünstig herzustellen.

20 Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Partikel eingesetzt, die eine Oxidschicht aufweisen, die dicker ist als die unter normalen Umweltbedingungen ausgebildete Oxidschicht.

25 Eine Oxidschicht mit der angegebenen Dicke bewirkt eine stark verbesserte chemische Stabilität der Partikel in sauren und in basischen Abscheidungsbadern insbesondere im pH-Bereich zwischen 4 und 9. Die verwendeten Abscheidungsbadern können dadurch länger genutzt werden, bevor sie ausgetauscht werden müssen.

30 Außerdem schränkt die Verwendung dieser chemisch stabilen Partikel die Auswahl des verwendeten Abscheidungsbadern nicht ein, da das Abscheidungsbad gewählt werden kann, das die Metallschichten mit den besten Eigenschaften liefert

und nicht das Abscheidungsbad gewählt werden muss, in dem die verwendeten Partikel stabil sind.

5 Magnesium, Aluminium, Titan und Zink sind unedle Metalle, die unter sauren Bedingungen nicht stabil sind, sondern sich als Metallionen lösen. Aluminium und Zink lösen sich aufgrund ihres amphoteren Charakters auch unter basischen Bedingungen als Aluminat bzw. Zinkat. Die Auflösung der Partikel im Abscheidungsbad bewirkt, dass sich im Bad all-
10 mählich störende Fremdsubstanzen anreichern. Die auf ein optimales Abscheidungsergebnis hin eingestellten Bäder werden schleichend vergiftet. In der Folge nimmt der Wirkungsgrad der Abscheidung ab. Außerdem bilden sich immer porösere Schichten, da die zunehmende Wasserstoffentwicklung die Ausbildung einer glatten, einheitlichen Schicht
15 hoher Dichte behindert.

Bevorzugt ist die Oxidschicht mindestens doppelt so dick wie die Oxidschicht, die Magnesium-, Aluminium-, Titan-
20 und Zink-Partikel unter normalen Umweltbedingungen von alleine ausbilden.

Versuche haben gezeigt, dass Magnesium-, Aluminium- und Zink-Partikel mit einer Oxidschicht von mindestens 0,3 µm
25 Dicke eine besonders gute chemische Stabilität aufweisen.

Es können bekannte Verfahren zur Herstellung der Oxidschicht eingesetzt werden. Das einfachste Verfahren ist die Reaktion der Metallpartikel mit heißem Wasser. Um die
30 Dicke und Dichte der Oxidschicht zu verbessern, können inhibierende oder komplexierende Zusätze verwendet werden. Beispiele sind Carbonate, Silikate und Phosphate. Auch Oxidationsmittel wie z. B. Persulfatverbindungen oder Chromate können die Dicke und die Dichte der Oxidschicht erhö-

hen. Aluminium-Partikel werden bevorzugt nach dem Alrok-
Verfahren, bei dem Natriumcarbonat und Kaliumdichromat zum
Einsatz kommen, oder dem Erftwerk-Verfahren, bei dem Nat-
riumcarbonat, -chromat und -silikat verwendet werden, mit
5 einer Oxidschicht versehen.

Die Schichtdicke der Oxidhaut sollte dünn genug sein, da-
mit das Partikel einen ausreichenden Anteil an elementarem
Metall enthält, so dass die nachfolgende Legierungsbildung
10 mit Nickel, Kobalt oder Platin nicht behindert wird.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemä-
ßen Verfahrens werden Magnesium-, Aluminium-, Titan-
und/oder Zink-Partikel eingesetzt, die mit Nickel, Kobalt
15 und/oder Platin legiert sind.

Diese Partikel haben den Vorteil, dass sie in sauren und
basischen Abscheidungsbadern mit einem pH-Wert zwischen 3
und 10 relativ stabil sind. Wie vorstehend erläutert, kann
20 dadurch unter einer größeren Anzahl an Abscheidungsbadern
gewählt werden.

Außerdem können so weitere Bestandteile für die nachfol-
gende Legierungsbildung im Temper-Prozess in die Schicht
25 eingebracht werden. Dadurch wird eine noch größere Wahl-
freiheit bei der Auswahl des Abscheidungsbadens ermöglicht,
da die Bedingungen nur für die Abscheidung eines Metalls
optimiert werden müssen.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemä-
ßen Verfahrens sind im Abscheidungsbad zusätzlich Silici-
um-Partikel suspendiert, die in die Beschichtung einge-
30 schlossen werden.

Die wärmebehandelte, Silicium-modifizierte Schicht ist dehnbarer als Schichten ohne Silicium und zeigt daher eine geringere Tendenz zur Rissbildung.

5 Silicium kann auch dadurch in die Beschichtung eingebracht werden, dass mit Silicium legierte Magnesium-, Aluminium-, Titan- und/oder Zink-Partikel eingesetzt werden.

10 Außer von den eingesetzten Mengen ist das Verhältnis, in dem die Partikel in die Schicht eingebaut werden, von weiteren Parametern wie z. B. der Absetzgeschwindigkeit im Abscheidungsbad abhängig. Bei Partikeln, die Legierungen enthalten, ist dieses Mengenverhältnis von vornherein festgelegt. Dadurch wird das bei der Verwendung von Parti-
15 keln aus unterschiedlichem Material auftretende Problem der unterschiedlichen Einbauraten in die Schicht umgangen.

Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Schicht bis zu einer Dicke von 10 bis 100 μm , bevorzugt 30 bis 70 μm , abgeschieden.
20

Versuche haben gezeigt, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Schichten insbesondere mit einer Dicke von 10 bis 100 μm hervorragende Korrosionsbeständigkeit aufweisen.
25

Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Partikel mit einem Durchmesser von 1 bis 50 μm , bevorzugt 5 bis 20 μm , verwendet.
30

Partikel dieser Größe können im Abscheidungsbad in homogener Verteilung suspendiert werden. Dadurch ist eine Vor-

aussetzung für einen räumlich gleichmäßigen Einbau der Partikel in die abgeschiedene Schicht erfüllt.

5 Partikel, die kleiner als 1 μm sind, neigen in Suspension zur Aggregation, d. h. sie bilden Cluster aus. Größere Partikel als 50 μm führen selbst dann, wenn sie homogen suspendiert werden können - was mit zunehmender Größe immer schwieriger wird - zu einer ungleichmäßigen räumlichen Verteilung des Partikelmaterials in der Schicht, da sie im
10 Vergleich zur 10 bis 100 μm dicken Schicht groß sind.

Grundsätzlich können Magnesium-, Aluminium- und Titanhaltige Partikel aufgrund ihrer geringeren Dichte größer als Zink-haltige Partikel gewählt werde.

15 Anhand des folgenden Beispiels soll die Erfindung näher erläutert werden, ohne sie auf dieses Beispiel zu beschränken.

20 Komponenten eines Kühlsystems wurden heißgaskorrosionsfest beschichtet. Die Bauteile, die aus einer Ni-Basislegierung bestehen, wurden in einer Ultraschallreinigung entfettet, gebeizt und mit einer 0,5 μm dicken Schicht aus Anschlag-
25 nickel versehen. Mittels eines galvanischen Ni-Elektrolyten, der in einer Konzentration von 10 g/l Partikel mit einem Durchmesser von 3 μm aus einer Al88Si12-Legierung enthielt, wurde eine Dispersionsschicht abgeschieden. Bei einer Stromdichte von 500 A/m² und mäßiger
30 Elektrolyt- und Bauteilbewegung wurde eine Schicht von 30 μm Dicke aufgebracht. Durch REM-Messung (REM: Rasterelektronenmikroskop) konnte gezeigt werden, dass 25 Vol % der abgeschiedenen Schicht aus AlSi-Partikeln bestehen. Zur

Ausbildung der gewünschten Legierungsschicht folgte ein zweistündiger Temperprozess bei 750°C.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten eines Substrats mit folgenden Schritten

5 a) außenstromloses oder elektrolytisches Abscheiden von Ni und/oder Co und/oder Pt in einem als solchen bekannten Abscheidungsbad, in dem zusätzlich Partikel suspendiert sind, die mindestens ein Metall ausgewählt aus Mg, Al, Ti, Zn und kein Cr enthalten, wobei die Partikel in die Beschichtung
10 eingeschlossen werden

b) Wärmebehandeln des beschichteten Substrats

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

15 die Partikel eine Oxidschicht aufweisen, die dicker ist als die unter normalen Umweltbedingungen ausgebildete Oxidschicht

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass

die Partikel mit Ni und/oder Co und/oder Pt legiert sind

20 4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass

im Abscheidungsbad Silicium-Partikel suspendiert sind und in die Beschichtung eingeschlossen werden

25 5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass

die Partikel mit Si legiert sind

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass

der Partikeldurchmesser 1 bis 50 μm beträgt.

30 7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass

die Schicht bis zu einer Dicke von 10 bis 100 μm abgeschieden wird

8. Beschichteter Gegenstand, herstellbar nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DK/2003/03645

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
IPC 7	C23C18/16	C23C18/31	C23C18/42	C23C18/50	C25D5/50
	C25D3/50	C25D3/12	C25D15/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
B. FIELDS SEARCHED					
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)					
IPC 7 C23C C25D					
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched					
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)					
EPO-Internal, WPI Data, PAJ					
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages				Relevant to claim No.
X	DE 40 24 911 A (ASEA BROWN BOVERI) 11 April 1991 (1991-04-11)				1,3,6,8
Y	column 1, line 6 - line 11; example 1 ---				4,5
X	US 4 895 625 A (THOMA MARTIN ET AL) 23 January 1990 (1990-01-23)				1,2,6,8
Y	column 1, line 7-9; claim 1 column 2, line 44 - line 63 ---				4,5
X	DE 37 16 935 A (MOTOREN TURBINEN UNION) 1 December 1988 (1988-12-01)				1,5-8
	column 2, line 21 - line 56 ---				
X	SU 1 803 480 A (DNEPROVSKIJ NII T MASH ;N PROIZV OB EDINENIE MASH (SU)) 23 March 1993 (1993-03-23) the whole document --- -/-				1,2,8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.					
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family					
Date of the actual completion of the international search			Date of mailing of the international search report		
8 April 2004			20/04/2004		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016			Authorized officer Hintermaier, F		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/03645

G.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 748 394 A (SERMATECH INT INC) 18 December 1996 (1996-12-18) cited in the application paragraphs '0001!', '0002!', '0012!', '0013!', '0039!'-'0049! -----	4, 5
A	WO 94 19583 A (BAJ COATINGS LTD ;FOSTER JOHN (GB); TAYLOR ALAN (GB); CHATTERLEY M) 1 September 1994 (1994-09-01) the whole document -----	
A	US 5 935 407 A (NENOV KRASSIMIR P ET AL) 10 August 1999 (1999-08-10) the whole document -----	
A	WO 00 36180 A (JOSSO PIERRE ;BACOS MARIE PIERRE (FR); ONERA (OFF NAT AEROSPATIALE) 22 June 2000 (2000-06-22) the whole document -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DK/03/03645

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4024911	A	11-04-1991	DE 4024911 A1	11-04-1991
US 4895625	A	23-01-1990	DE 3815976 A1	23-11-1989
			EP 0341456 A2	15-11-1989
			JP 2713458 B2	16-02-1998
			JP 3064497 A	19-03-1991
DE 3716935	A	01-12-1988	DE 3716935 A1	01-12-1988
			DE 3862100 D1	25-04-1991
			WO 8809402 A1	01-12-1988
			EP 0316388 A1	24-05-1989
SU 1803480	A	23-03-1993	SU 1803480 A1	23-03-1993
EP 0748394	A	18-12-1996	US 5650235 A	22-07-1997
			DE 69522440 D1	04-10-2001
			DE 69522440 T2	11-07-2002
			EP 0748394 A1	18-12-1996
			JP 9509697 T	30-09-1997
			CA 2184181 A1	31-08-1995
			WO 9523243 A2	31-08-1995
			US 5922409 A	13-07-1999
WO 9419583	A	01-09-1994	AU 684263 B2	11-12-1997
			AU 6112694 A	14-09-1994
			CA 2153899 A1	01-09-1994
			DE 69402305 D1	30-04-1997
			DE 69402305 T2	16-10-1997
			EP 0686229 A1	13-12-1995
			ES 2099596 T3	16-05-1997
			WO 9419583 A1	01-09-1994
			JP 8506872 T	23-07-1996
			RU 2118717 C1	10-09-1998
			SG 47413 A1	17-04-1998
US 5935407	A	10-08-1999	AU 741526 B2	06-12-2001
			AU 1061999 A	31-05-1999
			CA 2306781 A1	20-05-1999
			CN 1278873 T	03-01-2001
			EP 1042541 A1	11-10-2000
			JP 2001522944 T	20-11-2001
			NO 20002187 A	04-07-2000
			WO 9924647 A1	20-05-1999
			US 6194086 B1	27-02-2001
WO 0036180	A	22-06-2000	FR 2787471 A1	23-06-2000
			AT 232913 T	15-03-2003
			AU 1571200 A	03-07-2000
			CA 2355692 A1	22-06-2000
			DE 69905497 D1	27-03-2003
			DE 69905497 T2	30-10-2003
			EP 1141441 A1	10-10-2001
			ES 2188271 T3	16-06-2003
			WO 0036180 A1	22-06-2000